

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
21. Mai 2004 (21.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/041985 A2

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C11D 3/22

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011428

(22) Internationales Anmeldedatum:  
15. Oktober 2003 (15.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
02024901.7 5. November 2002 (05.11.2002) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): THEVA DÜNNSCHICHTTECHNIK GMBH  
[DE/DE]; Rote-Kreuz-Strasse 8, 85737 Ismaning (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KINDER, Helmut  
[DE/DE]; Hohenbachernstrasse 55, 85354 Freising (DE).

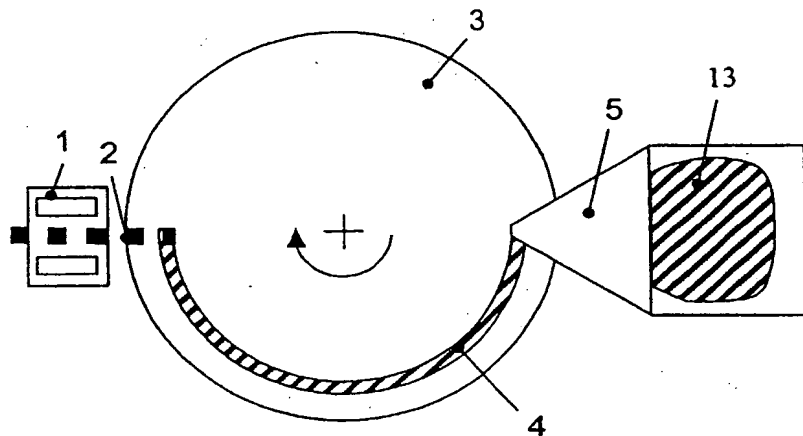
(74) Anwalt: HESS, Peter, K.; Bardehle, Pagenberg, Dost, Al-  
tenburg, Geissler, Galileiplatz 1, 81679 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,  
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: DEVICE AND METHOD FOR THE EVAPORATIVE DEPOSITION OF A COATING MATERIAL

(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUM AUFDAMPFEN EINES BESCHICHTUNGSMATERIALS



(57) Abstract: The invention firstly relates to a device for the evaporative deposition of a high-temperature superconductor on a substrate in a vacuum, comprising a refilling device for housing a reservoir of high-temperature superconducting material, an evaporation device, which evaporates the high-temperature superconducting material in an evaporation zone, by means of a beam of an energy-transfer medium, a supply device for the continuous supply of the high-temperature superconducting material from the refilling device to the evaporation zone in such a manner that the high-temperature superconducting material supplied to the evaporation zone is evaporated essentially without residue. The invention further

relates to a method for the evaporative deposition of a coating of a high-temperature superconducting material on a substrate in a vacuum, comprising the steps of the continuous introduction of a granulate of a high-temperature superconducting material into an evaporation zone and the operation of a beam of an energy transfer medium, such that the introduced granulate is evaporated in the evaporation zone essentially without a residue.

(57) Zusammenfassung: Gemäss eines ersten Aspekts betrifft die vorliegende Erfindung eine Vorrichtung zum Aufdampfen eines Hochtemperatursupraleiters auf ein Substrat im Vakuum mit einer Nachfülleinrichtung zur Aufnahme eines Vorrats an Hochtemperatursupraleitermaterial, einer Verdampfungseinrichtung, die das Hochtemperatursupraleitermaterial in einer Verdampfungszone mit einem Strahl eines energieübertragenden Mediums verdampft, einer Fördereinrichtung, die kontinuierlich das Hochtemperatursupraleitermaterial von der Nachfülleinrichtung zu der Verdampfungszone in einer Weise fördert, dass das zur Verdampfungszone zugeführte Hochtemperatursupraleitermaterial im wesentlichen rückstandsfrei verdampft wird. Gemäss eines weiteren Aspekts betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Aufdampfen einer Beschichtung aus einem Hochtemperatursupraleiter auf ein Substrat im Vakuum mit den Schritten des kontinuierlichen Zuführens eines Granulats eines Hochtemperatursupraleitermaterials in eine Verdampfungszone und des Betreibens eines Strahls eines energieübertragenden Mediums, so dass das zugeführte Granulat in der Verdampfungszone im wesentlichen rückstandsfrei verdampft wird.

WO 2004/041985 A2



(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

5

## Vorrichtung und Verfahren zum Aufdampfen eines Beschichtungsmaterials

### 1. Technisches Gebiet

- 10 Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zum Aufdampfen eines Beschichtungsmaterials im Vakuum, insbesondere zur Herstellung von Beschichtungen aus komplexen anorganischen Verbindungen wie Hochtemperatursupraleitern.

### 15 2. Der Stand der Technik

- Dünne Schichten aus komplexen anorganische Verbindungen, z.B. aus Oxiden, Nitriden, Carbiden oder Legierungen verschiedener Kationen, dienen in vielen Anwendungen der Elektronik, Optik oder des Maschinenbaus als Funktions-
- 20 schichten oder Oberflächenvergütungen. So werden zum Beispiel Schichten aus PZT (Blei-Zirkonat-Titanat) - Keramiken oder  $\text{BaTiO}_3$  für ferroelektrische Sensorelemente oder als Datenspeicher mit hoher Dielektrizitätskonstante eingesetzt.
- Dünne epitaktische Schichten aus  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (R = Yttrium oder ein Element der seltenen Erden) werden bei tiefen Temperaturen supraleitend und können z.B. in der Kommunikationstechnik für trennscharfe Hochfrequenzfilter oder aufgebracht
- 25 auf flexiblen Metallbändern als verlustlose Stromleiter eingesetzt werden.

- Für den wirtschaftlichen Einsatz müssen für viele dieser Anwendungen große Flächen oder große Längen (Bandleiter) in möglichst kurzer Zeit beschichtet werden. Da viele Verbindungen die gewünschten Eigenschaften nur bei hoher kristal-
- 30 liner Perfektion der Schicht zeigen, werden an die Beschichtungstechnik hohe Anforderungen gestellt. Bei Mischverbindungen muss zudem die korrekte stoichiometrische Zusammensetzung über die gesamte Beschichtungsfläche und die gesamte Dauer der Beschichtung gewährleistet sein.

In der Regel werden zur Beschichtung Vakuumbeschichtungsverfahren wie Sputtern, Laserablation (PLD), chemische Gasphasenabscheidung (CVD), Molekularstrahlepitaxie (MBE) oder Verdampfen angewandt. Für Techniken, die von keramischen, nichtleitenden Verbindungen (Targets) ausgehen, (z.B. Sputtern, PLD) ist die Volumenabscheiderate meist sehr gering. Techniken wie CVD oder Ko-

5 verdampfen, wie zum Beispiel in EP 0 282 839 B1 beschrieben, benutzen einzelne Materialquellen, deren Materialflüsse individuell mit Hilfe einer komplexen Regelung gesteuert werden müssen. Da die Materialien zudem nicht aus einer

10 Punktquelle stammen bzw. empfindlich auf lokale physikalische Abscheidparameter wie Substrattemperatur oder Gasdruck reagieren, kommt es auf großen Flächen trotzdem zu Schwankungen in der Zusammensetzung der Schicht.

Das ideale Beschichtungsverfahren würde mit einer Punktquelle arbeiten, aus der das Material in der richtigen Zusammensetzung mit hohem Materialfluss austritt

15 und sich homogen auch über größere Entfernungen ausbreitet und auf großer Fläche abscheidet. Dieses Ideal ist mit dem Elektronenstrahlverdampfen, bei dem ein hochenergetischer Elektronenstrahl das Zielmaterial extrem erhitzt und zum Verdampfen bringt, in guter Näherung erfüllt. Dieses Verfahren wird deshalb in vielen

20 technischen Beschichtungsprozessen für einfache Verbindungen oder Elemente wie z.B. für Aluminium für Reflektoren oder Verpackungsfolien oder einfache Oxide für optische Oberflächenvergütungen eingesetzt. Problematisch ist jedoch das Verdampfen von Materialmischungen mit stark unterschiedlichen Dampfdrücken der Einzelkomponenten oder Verbindungen, die bei Elektronen-

25 schuss chemisch zerstört werden (cracken) oder fraktionieren.

In JP 0 12 64 114 A ist ein solches Verfahren für die Abscheidung von Hochtemperatursupraleiterfilmen beschrieben. Die damit erreichten Ergebnisse sind jedoch mangelhaft. Werden nämlich derartige Mischungen oder Verbindungen aus einem

30 einzelnen Tiegel verdampft, so tritt Fraktionierung auf und auf Grund der ständig wechselnden lokalen thermischen Verhältnisse ändert sich im zeitlichen Verlauf die Zusammensetzung der abgedampften Materialien. Diesem Problem kann man

durch schnelle Ablenkung des Elektronenstrahls in mehrere, voneinander unabhängige Tiegel, und die jeweilige Verweildauer des Elektronenstrahls begegnen. Allerdings nimmt man damit wieder die Nachteile in Kauf, die durch Verwendung mehrerer lokal getrennter Einzelquellen entstehen, nämlich Gradienten der Zusammensetzung auf größeren Flächen.

Alternativ wurde deshalb zur Herstellung von Legierungsbeschichtungen in der JP 6 11 95 968 A ein Verfahren beschrieben, bei dem die Legierungsbestandteile in verschiedenen großen, sektorförmigen Taschen einer rotierbaren Verdampferquelle eingebracht werden. Durch schnelles Rotieren unter einem feststehenden Elektronenstrahl kann auch auf diese Weise im zeitlichen Mittel die gewünschte Zusammensetzung aus einem Punkt verdampft werden. Problematisch bei dieser Anordnung ist jedoch, dass die Kapazität der Tiegel begrenzt ist und eine kontinuierliche Nachfüllung auf Grund der Rotation nicht in Frage kommt. Das Verfahren eignet sich deshalb nicht für eine kontinuierliche Langzeitbeschichtung, bei der große Materialmengen benötigt werden. Dasselbe gilt für ähnliche Vorrichtungen mit rotierbaren Elektronenstrahl-Verdampferquellen wie der in JP 20 02 097 566 A beschriebenen, die das selektive Verdampfen verschiedener Materialien ermöglichen oder der in JP 02 294 479 A beschriebenen Anordnung, die das „Eingraben“ des Elektronenstrahls verhindert und eine gleichbleibende frische Oberfläche des Verdampfungsguts garantiert.

Für die kontinuierliche Produktion kommt dem Materialnachschub entscheidende Bedeutung zu. Für statische Verdampfertiegel sind derartige Nachfülleinrichtungen z.B. aus JP 61 003 880 A bekannt. Das Verdampfen aus einem statischen Tiegel oder das allmähliche Verdampfen selbst aus einem sich bewegendem Tiegel führt bei komplexen Verbindungen, wie z.B. oxidischen Hochtemperatursupraleitern, auf Grund von Fraktionierung zu Problemen mit der chemischen Zusammensetzung der Beschichtung. Die Ursache liegt darin, dass im Verdampfertiegel kein Gleichgewicht erreicht wird, da sich lokal die thermischen und chemischen Verhältnisse ständig ändern.

Ein Ausweg ist das sogenannte „Flashverdampfen“ einzelner Materialkörner. Dadurch werden nacheinander jeweils kleine Portionen (Körner) des zu verdampfenden Materials quantitativ, d. h. im wesentlichen ohne Rückstand, verdampft. Dadurch wird erzwungen, dass der Dampf im zeitlichen Mittel über einige Körner dieselbe Zusammensetzung wie das Verdampfungsmaterial aufweist. Allgemeiner gesprochen kommt es beim quantitativen Verdampfen aber gar nicht so sehr darauf an, dass eine Materialportion quasi instantan verdampft wird, sondern vorwiegend darauf, dass sich in der Verdampfungszone ein Gleichgewicht zwischen dem Verdampfen durch den Elektronenstrahl und der ständigen Materialzufuhr einstellt.

Ein erster Ansatz für diese Art der Verdampfung wurde von Davis et al. im J. Appl. Phys. 66, (1989) 4903, beschrieben. Die Autoren versuchten, oxidische Supraleiterschichten herzustellen, indem sie eine dünne Linie (Spur) aus Pulver des jeweiligen Aufdampfmaterials mit dem Elektronenstrahl von vorne nach hinten abtrugen. An der heißen Front sollten ständig einzelne Pulverkörner in Sekundenbruchteilen verdampft werden. Die Resultate dieser Versuche waren jedoch unbefriedigend. Da das pulverisierte Ausgangsmaterial eine große innere Oberfläche aufweist und z.T. sogar hygroskopisch ist, befindet sich sehr viel adsorbiertes Wasser an den Körnern. Beim starken Aufheizen verdampft dieses schlagartig und sprengt die Pulverkörner auseinander, so dass sie aus der Verdampfungszone geschleudert statt in die Gasphase überführt werden. Aus diesem Grund wurde ein zweistufiges Verfahren angewandt. In einem ersten Schritt wurde das Pulver durch den erheblich schwächer eingestellten Elektronenstrahl entgast und das Pulver zu kleinen Tröpfchen aufgeschmolzen. Im zweiten Schritt wurde versucht, diese Tröpfchen durch Flashverdampfen in die Gasphase zu überführen.

Davis et al. verwendeten das Flashverdampfen dabei in Kombination mit einem weiteren Verfahrensschritt zur Herstellung der Hochtemperatur-Supraleiter, indem sie zuerst das Material auf die erläuterte Weise im Hochvakuum verdampften und danach das amorph abgeschiedene Material in Sauerstoff-Umgebung rekristallisierten, indem sie entweder eine Heizvorrichtung in der Aufdampfkammer bei

vermindertem Sauerstoffdruck verwendeten ("in situ") oder einen Ofen mit Sauerstoff bei Atmosphärendruck ("ex situ").

Auf Grund der oben erläuterten Prozessführung von Davis et al. beim Flashverdampfen ist unmittelbar klar, dass das Verfahren nicht für größere Materialmen-  
5 gen oder gar kontinuierlichen Betrieb in Frage kommt. Zudem verschiebt sich der Verdampfungspunkt laufend entlang der Spur. Darüber hinaus stellte sich jedoch heraus, dass die Tröpfchen mit ca. 0,1 g Gewicht bereits zu groß waren, um instantan in die Gasphase überführt zu werden. Konzentrationstiefenprofile der  
10 durch das Verdampfen eines Tröpfchens hergestellten Schicht – in diesem Fall  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  - zeigen ausgeprägte Fraktionierung mit einer starken Ba – Anreicherung an der Filmoberfläche. Die Filme müssen deshalb thermisch nachbehandelt werden und sind selbst danach von schlechter Qualität.

15 Der vorliegenden Erfindung liegt daher das Problem zugrunde, eine Vorrichtung und ein Verfahren zum Aufdampfen eines Beschichtungsmaterials auf einem Substrat bereitzustellen, das einerseits mit hohen Raten wirtschaftlich betrieben werden kann und andererseits zu Schichten guter Qualität führt und damit die erläuterten Nachteile des Stands der Technik überwindet.

20

### 3. Zusammenfassung der Erfindung

Gemäß eines ersten Aspekts betrifft die vorliegende Erfindung eine Vorrichtung zum Aufdampfen eines Hochtemperatursupraleiters auf ein Substrat im Vakuum  
25 mit einer Nachfülleinrichtung zur Aufnahme eines Vorrats an Hochtemperatursupraleitermaterial, einer Verdampfungseinrichtung, die das Hochtemperatursupraleitermaterial in einer Verdampfungszone mit einem Strahl eines energieübertragenden Mediums verdampft, einer Fördereinrichtung, die kontinuierlich das Hochtemperatursupraleitermaterial von der Nachfülleinrichtung zu der Verdampfungszone in einer Weise fördert, dass das zur Verdampfungszone zugeführte  
30 Hochtemperatursupraleitermaterial im wesentlichen rückstandsfrei verdampft wird.

Mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung stellt sich in der Verdampfungszone ein Gleichgewicht zwischen dem kontinuierlichen Materialabtrag durch den Strahl des energieübertragenden Mediums und der kontinuierlichen Materialzufuhr durch die Fördereinrichtung ein. Da die im wesentlichen rückstandsfreie Verdampfung mit konstanter Rate (einstellbar über die Materialzufuhr) im wesentlichen im Gleichgewicht und aus einer im wesentlichen stationären Punktquelle erfolgt, wird keine komplizierte Ratenregelung benötigt und die Zusammensetzung des abgeschiedenen Films ist über die gesamte Beschichtungsfläche homogener als mit bisher bekannten Beschichtungstechniken. Zudem kann das Substrat in der erfindungsgemäßen Vorrichtung sehr nahe an die Verdampfungszone herangebracht werden und einen großen Raumwinkel abdecken, um die Ausbeute des verdampften Materials zu erhöhen. Dies ist als großer Vorteil gegenüber einer Anordnung mit mehreren Quellen (Koverdampfen, MBE) zu sehen, bei der immer ein gewisser Mindestabstand eingehalten werden muss, um Abweichungen der Zusammensetzung in Grenzen zu halten.

Bevorzugt wird der Strahl der Verdampfungseinrichtung in zumindest einer Richtung über die Verdampfungszone gescannt, wobei das von der Fördereinrichtung zur Verdampfungszone geförderte Hochtemperatursupraleitermaterial vorzugsweise zunächst vorerhitzt und dann verdampft wird.

In einer ersten bevorzugten Ausführungsform umfasst die Verdampfungseinrichtung einen vorzugsweise modulierbaren Elektronenstrahlverdampfer. Denkbar sind jedoch auch Einrichtungen zur Erzeugung anderer hochenergetischer Partikelstrahlen (z.B. Ionenbeschuss) oder die Verwendung eines Lasers. Elektronenstrahlen sind gegenwärtig bevorzugt, da sie vergleichsweise kostengünstig sind und sich gut modulieren lassen.

Bevorzugt wird das Hochtemperatursupraleitermaterialmaterial linienförmig in die Verdampfungszone gefördert, wobei die Linienform vorzugsweise eine Breite zwischen 3 und 30 mm aufweist. Das Hochtemperatursupraleitermaterial wird



dabei vorzugsweise als ein Granulat mit einer Korngröße von vorzugsweise 0,05 - 0,5 mm, bevorzugt 0,1 - 0,5 mm und besonders bevorzugt 0,1 - 0,2 mm zu der Verdampfungszone gefördert.

- 5 Granulares Schüttgut lässt sich besonderes einfach nachfüllen. Die angegebenen Parameter stellen dabei sicher, dass die Wärmekapazität der einzelnen Körner des Hochtemperatursupraleitermaterials nicht zu groß ist, und sie hinreichend schnell verdampfen. Ähnliches gilt auch wenn die Körner nicht einzeln „flashverdampft“ werden, sondern über eine etwas längere Strecke x, d.h. über längere Zeit hinweg  
10 verdampft werden. Die feine Körnung ist in diesem Fall wichtig für eine ausreichende Statistik, da das Material im Einzelkorn durchaus fraktionieren kann.

Die Fördereinrichtung umfasst vorzugsweise einen drehbaren Tisch und / oder eine rotierende Walze und / oder ein Vibrationsförderer und / oder ein Förderband  
15 und / oder eine Förderschnecke oder -rutsche. Mit diesen Einrichtungen, die nur beispielhaft genannt sind, lassen sich durch entsprechend hohe Rotations- bzw. Fördergeschwindigkeiten und eine entsprechende Leistung der Verdampfeinrichtung sehr hohe Verdampfungsraten im Dauerbetrieb erzielen. Die Nachfülleinrichtung ist bevorzugt als ein Trichter ausgebildet.

- 20 Vorzugsweise wird die Fördereinrichtung gekühlt, um eine Zerstörung durch den Elektronenstrahl zu verhindern. Die Nachfülleinrichtung hingegen ist vorzugsweise geheizt und weist bevorzugt eine separate Pumpeinrichtung auf. In einem besonders bevorzugten Ausführungsbeispiel ist die Nachfülleinrichtung als ein im  
25 unteren Bereich heizbarer Trichter ausgebildet und die separate Pumpeinrichtung als ein Saugrüssel, der in den unteren Bereich hineinragt. Das bevorzugt granulare Hochtemperatursupraleitermaterial, insbesondere wenn es sich um ein hygroskopisches Material handelt, kann Wasser aufnehmen, was beim Elektronenbeschuss zur Explosion der Körner und damit zum Verlust des Materials aus der Verdampfungszone führt. Mit den erläuterten bevorzugten Merkmalen der Vorrichtung  
30 wird dies verhindert und darüber hinaus sichergestellt, dass das Kammervakuum nicht beeinträchtigt wird. Alternativ kann das Granulat auch thermisch vorbehan-

delt und entgast werden und in einer versiegelten Kartusche an die Fördereinrichtung angeflanscht werden.

5 Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist das Hochtemperatursupraleitermaterial ein Gemisch unterschiedlicher Verbindungen auf, so dass beim Verdampfen im zeitlichen Mittel die gewünschte Zusammensetzung des Hochtemperatursupraleitermaterials abgeschieden wird, um statistische Schwankungen in der Filmzusammensetzung zu vermeiden. Ferner kann dadurch die mittlere Zusammensetzung des zu verdampfenden Hochtemperatursupraleiterma-

10 terials flexibel variiert werden, beispielsweise um eine Beeinflussung der Stöchiometrie durch unterschiedliche Haftkoeffizienten auf dem Substrat zu kompensieren. Die Mischvorrichtung kann innerhalb oder außerhalb des Vakuums angeordnet werden, oder das Material wird vorgemischt aus verschiedenen Komponenten.

15 Weiterhin umfasst die Vorrichtung vorzugsweise Mittel, die ermöglichen, in der Nähe des Substrats ein Gas abzugeben, so wie in der DE 19 680 845 C1 beschrieben. Dadurch können gasförmige Bestandteile des Hochtemperatursupraleitermaterials, die beim Verdampfen verloren gehen, kompensiert werden.

20 Gemäß eines weiteren Aspekts betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Aufdampfen einer Beschichtung aus einem Hochtemperatursupraleiter auf ein Substrat im Vakuum mit den Schritten des kontinuierlichen Zuführens eines Granulats eines Hochtemperatursupraleitermaterials in eine Verdampfungszone und des Betreibens eines Strahls eines energieübertragenden Mediums, so dass

25 das zugeführte Granulat in der Verdampfungszone im wesentlichen rückstandsfrei verdampft wird.

Vorzugsweise wird das Granulat der Verdampfungszone in Form einer Linie zugeführt, wobei der Strahl des energieübertragenden Mediums über ein Ende der

30 Linie geführt wird, so dass die Linie im wesentlichen in ihrer ganzen Breite und über einen kleinen Bereich in Zuführrichtung gerastert wird.

Weitere Fortentwicklungen der erfindungsgemäßen Vorrichtung und des erfindungsgemäßen Verfahrens bilden den Gegenstand weiterer abhängiger Patentansprüche.

5

#### 4. Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Im folgenden werden bevorzugte Ausführungsbeispiele der Erfindung im Detail beschrieben mit Bezug auf die folgenden Figuren, die zeigen:

- 10 Fig. 1: Schemaskizze einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung in Aufsicht;
- Fig. 2: Schematischer Querschnitt einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung mit Trichternachfülleinrichtung;
- 15 Fig. 3: Schematischer Querschnitt einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung mit Elektronenstrahlverdampfer, Materialnachfüllung und Substrathalter;
- 20 Fig. 4: Schematischer Querschnitt einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung mit Elektronenstrahlverdampfer, Substrathalter und beheizbarem, abgepumptem Materialvorratsbehälter;
- 25 Fig. 5: Detaildarstellung eines beheizbaren Nachfülltrichters mit Absaugrohr;
- Fig. 6a: Verdampfungszone der Vorrichtung (gestrichelt) am Ende der Materialspur. Die Transportrichtung ist durch den Pfeil gekennzeichnet.
- 30 Fig. 6b: Leistungsprofil des Elektronenstrahls in Transportrichtung x gemäß eines ersten Ausführungsbeispiels;

- Fig. 6c: Mittlere Dicke bzw. Menge  $D$  der Materialspur beim Einlauf in die Verdampfungszone;
- Fig. 7a: Leistungsprofil des Elektronenstrahls in Transportrichtung gemäß  
5 eines weiteren bevorzugten Ausführungsbeispiels;
- Fig. 7b: Dickenprofil  $D(x)$  des zu verdampfenden Materials in der Verdampfungszone bei Verwendung eines Leistungsprofils aus Fig. 7a.;
- 10 Fig. 7c: Bevorzugte Fokussierung des Elektronenstrahls für das Leistungsprofil aus Fig. 7a;
- Fig. 8a,b: Schematische Darstellung der Verkippung der Fördereinrichtung (Fig. 8a) und des Substrats (Fig. 8b) zur Kompensation der schrägen Richt-  
15 charakteristik des verdampfenden Materials; und
- Fig. 9: Kombination von zwei Aufdampfvorrichtungen für eine symmetrische Richtungsverteilung des verdampfenden Materials.

20

## 5. Detaillierte Beschreibung der Erfindung

In dem in Fig. 1 gezeigten bevorzugten Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Vorrichtung wird eine einige Millimeter bis einige Zentimeter breite Spur 4 kleingranularen Materials 13 auf eine Fördereinrichtung in Form eines gekühlten, rotierenden Tisches 3 aus gut wärmeleitendem Material, vorzugsweise Kupfer, aufgebracht und einem Elektronenstrahlverdampfer 1 zugeführt. Dazu wird das  
25 Material 13 von einem großen Reservoir durch eine kontinuierlich arbeitende Nachfülleinrichtung 5 dosiert auf der Fördereinrichtung 3 als Linie oder Spur 4 von einigen Millimetern bis einigen Zentimetern Breite aufgebracht.

30

Die Fördereinrichtung 3 zieht diese Linie 4 aus der Nachfülleinrichtung 5 heraus bis in die heiße Verdampfungszone eines Elektronenstrahls 2 hinein. Durch diesen

wird die Linie 4 dann kontinuierlich und im wesentlichen rückstandsfrei verdampft. Der Strahl 2 kann dazu über die Linienbreite gerastert werden oder ist entsprechend breit. Durch die Rotations- bzw. Fördergeschwindigkeit der Fördereinrichtung 3 sowie den Querschnitt der Linie 4 lässt sich die Verdampfungsrate regeln. Durch entsprechend hohe Fördergeschwindigkeit und Leistung des Elektronenstrahls 2 lassen sich insbesondere auch sehr hohe Verdampfungsraten im Dauerbetrieb erzielen.

Quantitatives, d.h. im wesentlichen rückstandsfreies Verdampfen lässt sich dadurch erzielen, dass sich in einer räumlich eng begrenzten Verdampfungszone von einigen Millimetern Länge ein Gleichgewicht zwischen dem kontinuierlichen Materialabtrag durch den Elektronenstrahl 2 und der Materialzufuhr einstellt. Der Elektronenstrahl 2 kann dazu wie in Fig. 6a dargestellt, über eine Fläche (gestrichelt), die die Spitze des ankommenden Materialstroms 4 vollständig überdeckt, gerastert und auch in der Intensität moduliert werden. Moderne Elektronenstrahlverdampfer verfügen über diese Möglichkeiten.

Gemäß eines ersten Ausführungsbeispiels wird die Leistung des Elektronenstrahls 2 so moduliert (vgl. z.B. Fig. 6b), dass neu ankommendes Material zunächst mit schwächerer Leistung vorerhitzt wird und mit fortschreitendem Transport in die heiße Verdampfungszone hinein zunächst aufgeschmolzen und dann im wesentlichen vollständig verdampft wird. Am anderen Ende der Verdampfungszone sollte die Leistung  $P$  des Elektronenstrahl 2 so hoch sein, dass im wesentlichen keine Rückstände auf der Fördereinrichtung 3 zurückbleiben.

Fig. 6c zeigt den räumlichen Verlauf der mittleren Dicke  $D(x)$  der Materials spur 4 bzw. der mittleren Materialmenge in der Spur 4. Selbst wenn bei dieser Anordnung die unterschiedlichen Komponenten des Aufdampfmaterials aus unterschiedlichen Bereichen der heißen Verdampfungszone stammen, so stellt sich jedoch im kontinuierlichen Betrieb nach einer kurzen Anfangsphase ein Gleichgewicht ein, so dass im Mittel immer die durch das Aufdampfmaterial vorgegebene Zusammensetzung verdampft wird. Da die durch den Elektronenstrahl 2 über-

strichene Fläche in x-Richtung der ankommenden Materialspur 4 nur eine Ausdehnung von einigen Millimetern hat, ist das Ideal einer Punktquelle in guter Näherung erfüllt.

- 5 Zur Erzielung hoher Verdampfungsraten hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Materiallinie 4 bis zu einige Zentimeter breit (y – Richtung) und sehr dünn aufzubringen. Dies vermeidet beim Anschmelzen des Materials 4 im Eintrittsbereich der heißen Verdampfungszone die Bildung zu großer Tröpfchen, so dass statistische Schwankungen klein bleiben.

10

- Mit der Vorrichtung und dem Verfahren gemäß von Ausführungsbeispielen der vorliegenden Erfindung wurden oxidische Hochtemperatursupraleiterschichten des Materials  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBCO),  $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (DyBCO) und  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (NdBCO) hergestellt. Die Vorrichtung und das Verfahren können jedoch auch zur
- 15 Herstellung der anderen, im einleitenden Teil genannten Beschichtungen verwendet werden. Als Hochtemperatursupraleiter kommt bevorzugt allgemein  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $\text{R} = \text{Yttrium}$  oder ein Element der Ordnungszahl 57 bis 71 oder eine Mischung dieser Elemente) in Betracht. Granuläres Material mit leichtem Kupferüberschuss und mit bevorzugt 0,1 mm Korngröße wurde über einen Trichter
- 20 in Form einer 3 – 30 mm breiten und 0,1 - 1 mm hohen Spur 4 auf einem Kupferteller 3 aufgebracht und durch kontinuierliche Rotation von unten aus dem Trichter 5 herausgezogen und dem Elektronenstrahl 2 zugeführt. Sauerstoff wurde am ca. 680 ° C heißen Substrat 7 gezielt zugeführt, das zur Vermeidung von Schichtdickenvariationen bewegt werden kann, so dass ein epitaktischer Supraleiterfilm
- 25 mit einer Abscheiderate von 0,4 nm/s deponiert wurde. Durch Anpassung der Rotationsgeschwindigkeit des Tellers 3 und der Leistung des Elektronenstrahlverdampfers 2 konnten jedoch auch ohne Probleme Bedampfungsraten von über 2 nm/s realisiert werden. Die auf MgO – Einkristallen hergestellten Supraleiterfilme zeigen Sprungtemperaturen von 87 K und kritische Stromdichten von über 2
- 30 MA/cm<sup>2</sup>, was als ausgezeichnete Qualität für Anwendungen gilt.

Das zu verdampfende Granulat sollte vorteilhaft eine Korngröße zwischen 50 µm und 500 µm haben. Sind die Körner kleiner oder größer, so könnten sie möglicherweise, insbesondere bei höheren Verdampfungsraten mit dem Elektronenstrahl 2 versprüht werden und daher nicht richtig verdampfen. Diese Eruptionen können Materialverlust bedeuten und Abweichungen von der Stöchiometrie. Ob dies tatsächlich eintritt, hängt jedoch vom Aufbau des Gesamtsystems ab.

Die Stöchiometrie ist bei Hochtemperatur-Supraleitern besonders kritisch. Sie muss auf bevorzugt auf 1-2% genau eingehalten werden, um besonders gute Supraleitungseigenschaften reproduzieren zu können. Dies ist eine weit höhere Anforderung, als sie beispielsweise bei der Herstellung von Gläsern oder Legierungen notwendig ist. Die Wiederholfrequenz für das Raster des Elektronenstrahls 2 sollte bevorzugt so hoch wie möglich sein, vorzugsweise aber mindestens 50 Hz, um bei höheren Aufdampfraten das Versprühen des Aufdampfmaterials 4 durch Eruptionen zu minimieren.

Zur Regelung des Prozesses ist die laufende Messung der Verdampfungsrate der Hochtemperatur-Supraleiter bevorzugt. Für einen lang andauernden Beschichtungsprozess können dafür Quarz-Ratenmesser bisher nur schlecht verwendet werden, da diese schnell gesättigt werden. Stattdessen kann die Rate bevorzugt durch Atomabsorptions-Spektroskopie (AAS) gemessen werden (nicht dargestellt). Dazu muss aber mindestens eine Komponente des verdampfenden Materials 4 nicht in molekularer Form als Oxid sondern in atomarer Form als Element vorliegen.

Es hat sich herausgestellt, dass bei der Elektronenstrahl-Verdampfung von Hochtemperatursupraleitern die Komponente Cu stets in atomarer Form vorliegt. Es ist daher vorteilhaft, die gesamte Verdampfungsrate des Supraleiters durch AAS der Cu-Linie zu bestimmen. Bei den angestrebten hohen Verdampfungsraten und großen Durchmessern des Dampfstrahls für großflächige Beschichtung kann jedoch das Problem entstehen, dass die Absorptionslinie gesättigt wird. Dies kann vorteilhaft dadurch gelöst werden, dass der Dampf am Ort des zur Messung die-

nenden Lichtstrahls teilweise abgeschattet wird, so dass die Absorption vorzugsweise nur auf einer Mehrzahl von definierten Teilstrecken des Lichtstrahls erfolgt. Die Positionen der Teilstrecken können vorteilhaft so gewählt werden, dass die zugehörigen Dopplerverschiebungen der Cu-Absorptionslinie insgesamt die spektrale Linienbreite des Lichtstrahls überdecken. Die Längen der Teilstrecken werden vorteilhaft so gewählt, dass die Absorption bei der gewünschten Aufdampftrate ca. 30% beträgt.

Vorzugsweise werden in Kombination mit der eigentlichen Hochtemperatursupraleiterschicht auch weitere Hilfsschichten aus anderen Oxidmaterialien als Unterlage oder als Deckschichten abgeschieden. Sie dienen als Diffusionssperre, zur Erzielung einer Textur, als Keimschicht oder zum Schutz gegen Umwelteinflüsse usw. Aus technischen und aus wirtschaftlichen Gründen ist es bevorzugt, diese Schichten in situ, d. h. ohne das Vakuum zu brechen, nacheinander mit der eigentlichen Supraleiterschicht auf dem Substrat 7 aufzubringen. Daher ist es vorteilhaft, verschiedene Materialien nacheinander mit derselben Anordnung verdampfen zu können, beispielsweise indem mehrere Vorratsgefäße 5 nebeneinander auf der Fördereinrichtung 3 angeordnet werden, die jeweils an ihrem unteren Auslass verschließbar sind.

Zur Verdampfung eines bestimmten Materials wird dann eines der Vorratsgefäße 5 geöffnet und der Scanbereich des Elektronenstrahls 2 auf die zugehörige Materialspur 4 eingestellt. Der Verschluss des Vorratsgefäßes 5 am Auslass kann beispielsweise durch einen Stempel erfolgen (nicht dargestellt), der sich im Innern des Vorratsgefäßes 5 befindet. Für körniges Aufdampfgut muss der Stempel den Auslass nur versperren, nicht abdichten. Er kann also durch einen einfachen Mechanismus angehoben (Auslass offen) oder abgesenkt (Auslass geschlossen) werden. Zum Absenken muss vorzugsweise der unter dem Stempel noch vorhandene Materialrest durch Betätigen der Fördereinrichtung 3 aus dem Auslass hinausbefördert werden, bevor mit dem Verdampfen des neuen Materials begonnen wird. Bei engen Platzverhältnissen kann es auch vorteilhaft sein, die verschiedenen Vorratsgefäße 5 nicht permanent auf der Fördereinrichtung 3 anzuordnen, sondern



durch einen Mechanismus jeweils nur eine Teilmenge der Vorratsgefäße, vorzugsweise nur ein einziges Vorratsgefäß 5 auf die Fördereinrichtung 3 zu setzen. Bei dem Mechanismus kann es sich beispielsweise um einen Revolver, ein Magazin oder um einzelne Absenkvorrichtungen (nicht dargestellt) für jedes Gefäß 5 handeln.

Zur weiteren Darstellung von Abwandlungen der erfindungsgemäßen Vorrichtung und des erfindungsgemäßen Verfahrens werden im Folgenden gegenwärtig besonders bevorzugte Beispiele 1 - 8 näher erläutert:

10

**Beispiel 1:**

Granuläres Aufdampfmaterial 13 wird über einen trapezförmig zulaufenden Trichter 5 auf den rotierbaren, wassergekühlten Kupferteller 3 eines Elektronenstrahlverdampfers 1 geleitet. Durch Rotation des Tellers 3 wird eine feine Linie des Materials 4 von unten aus dem Trichter 5 gezogen und dem Elektronenstrahl 2 auf der gegenüber liegenden Seite zugeführt. Die Leistung und Fokussierung des Elektronenstrahls 2 ist derart eingestellt, dass die ankommenden Körner des Aufdampfmaterials bei Eintritt in die heiße Verdampfungszone schnell und im wesentlichen rückstandsfrei, d.h. quantitativ verdampfen. Der Dampf breitet sich in der Hochvakuumkammer 6 ungehindert aus und schlägt sich auf einem nötigenfalls beheizten (vgl. Substratheizung 8 in Fig. 3) Substrat 7 nieder. Bei Bedarf kann auch Reaktivgas in die Kammer 6 eingelassen oder durch entsprechende Vorrichtungen 9, 10 direkt am Substrat 7 zugeführt werden.

25 Anders als im erläuterten Stand der Technik von Davis et al. wird dabei das Flashverdampfen als ein Einschnitt-Verfahren zur Herstellung von Hochtemperatursupraleitern verwendet. Dazu wird der für die Oxidation und Kristallbildung nötige Sauerstoff direkt während der Materialabscheidung zugeführt, indem die Vorrichtung 9, 10 gemäß Fig. 3 verwendet wird und die Substrattemperatur durch 30 den Heizer 8 erhöht wird.

Zusätzlich kann das Flash-Verdampfen von Hochtemperatur-Supraleitern in Kombination mit einem bewegten Substrat 7 verwendet werden, beispielsweise indem das Substrat 7 in den Figuren 3 und 4 um eine vertikale Achse rotiert (nicht dargestellt). Dies hat den Vorteil einer gleichmäßigeren Stöchiometrie auf großen  
5 Flächen, die bei Hochtemperatur-Supraleitern besonders kritisch ist. Außerdem ist die Substratbewegung vorteilhaft, um ohne Unterbrechung des Aufdampfprozesses sehr viele Substrate (z. B. Wafer-Beschichtung in Serienproduktion) oder sehr große Substrate (z. B. Substratplatten für Strombegrenzer) oder sehr lange Bänder ("coated conductors") beschichten zu können, die dazu kontinuierlich durch den  
10 Aufdampfbereich transportiert werden..

**Beispiel 2:**

Die Anordnung entspricht der in Beispiel 1 beschriebenen. Das Granulat 13  
15 stammt jedoch aus einem geschlossenen, über Heizelemente 11 beheizbaren Vorratsgefäß 5, das über einen Pumpstutzen abgepumpt werden kann, um frei werdende Restgase zu entfernen. Mit dieser Anordnung wurden Aufdampfraten von 5 nm/s erreicht. Dabei wurde eine bevorzugte Korngröße von 100 bis 200  $\mu\text{m}$  verwendet und die bevorzugte Raster-Wiederholfrequenz war 90 Hz. Die  
20 Stöchiometrieabweichungen betrugen auf einer Fläche von 20 cm x 20 cm nur 1%.

**Beispiel 3:**

Die Anordnung entspricht der in Beispiel 1 beschriebenen. Das Granulat 13 wird  
25 jedoch über einen Trichter 5 zugeführt, der nur im unteren Auslassbereich durch Heizelemente 11 beheizt wird. Der dabei frei werdende Wasserdampf wird direkt am Entstehungsort über ein Saugrohr 12, vorteilhaft mit einem Siebvorsatz am Einlass (nicht dargestellt), abgepumpt.

**Beispiel 4:**

Granulares Aufdampfmaterial 13 wird über ein Förderband, eine Förderschnecke oder eine ähnliche Fördereinrichtung wie über eine Rutsche (nicht dargestellt) auf

den rotierbaren, wassergekühlten Kupferteller 3 eines Elektronenstrahlverdampfers geleitet. Durch die Rotation des Tellers 3 wird eine feine Linie des Materials 4 dem Elektronenstrahl 2 auf der gegenüberliegenden Seite zugeführt. Die Leistung und Ausdehnung des Elektronenstrahls 2 ist derart eingestellt, dass die ankommenden Körner des Aufdampfmaterials 13 bei Eintritt in die heiße Zone schnell und im wesentlichen rückstandsfrei, d.h. quantitativ verdampfen. Der Dampf breitet sich in der Hochvakuumkammer 6 ungehindert aus und schlägt sich auf einem gegebenenfalls mit einer Substratheizung 8 versehenen Substrat 7 nieder. Bei Bedarf kann auch Reaktivgas in die Kammer eingelassen oder durch entsprechende Vorrichtungen 9, 10 direkt am Substrat 7 zugeführt werden.

**Beispiel 5:**

Granuläres Aufdampfmaterial 13 wird über eine Nachfülleinrichtung, z.B. einen trapezförmig zulaufenden Trichter 5, auf eine rotierende, wassergekühlten Walze (nicht dargestellt) aufgebracht und als feine Linie dem Elektronenstrahl 2 eines Elektronenstrahlverdampfers zugeführt. Die Leistung und Fokussierung des Elektronenstrahls ist derart eingestellt, dass die ankommenden Körner des Aufdampfmaterials bei Eintritt in die heiße Zone schnell und im wesentlichen rückstandsfrei, d.h. quantitativ verdampfen. Der Dampf breitet sich in der Hochvakuumkammer 6 ungehindert aus und schlägt sich auf einem gegebenenfalls mit einer Substratheizung 8 versehenen Substrat 7 nieder. Bei Bedarf kann auch Reaktivgas in die Kammer eingelassen oder durch entsprechende Vorrichtungen 9, 10 direkt am Substrat 7 zugeführt werden.

**Beispiel 6:**

Granuläres Aufdampfmaterial 13 wird über eine Nachfülleinrichtung, z.B. einen trapezförmig zulaufenden Trichter 5, auf einen wassergekühlten Vibrationsförderer aufgebracht und als feine Linie dem Elektronenstrahl 2 eines Elektronenstrahlverdampfers 1 zugeführt. Die Leistung und Fokussierung des Elektronenstrahls ist derart eingestellt, dass die ankommenden Körner des Aufdampfmaterials bei Eintritt in die heiße Zone schnell und rückstandsfrei, d.h. quantitativ verdampfen. Der Dampf breitet sich in der Hochvakuumkammer 6 ungehindert aus und schlägt sich

auf einem gegebenenfalls mit einer Substratheizung 8 versehenen Substrat 7 nieder. Bei Bedarf kann auch Reaktivgas in die Kammer 6 eingelassen oder durch entsprechende Vorrichtungen 9, 10 direkt am Substrat 7 zugeführt werden.

5 **Beispiel 7:**

Granuläres Aufdampfmaterial 13 wird über eine Nachfülleinrichtung, z.B. einen trapezförmig zulaufenden Trichter 5, auf ein gekühltes Förderband aufgebracht und als feine Linie dem Elektronenstrahl 2 eines Elektronenstrahlverdampfers zugeführt. Die Leistung und Fokussierung des Elektronenstrahls ist derart eingestellt, dass die ankommenden Körner des Aufdampfmaterials bei Eintritt in die heiße Zone schnell und rückstandsfrei, d.h. quantitativ verdampfen. Der Dampf breitet sich in der Hochvakuumkammer 6 ungehindert aus und schlägt sich auf einem gegebenenfalls mit einer Substratheizung 8 versehenen Substrat 7 nieder. Bei Bedarf kann auch Reaktivgas in die Kammer eingelassen oder durch entsprechende Vorrichtungen 9, 10 direkt am Substrat 7 zugeführt werden.

**Beispiel 8:**

Materialzufuhr und Transport entsprechen einem der vorangegangenen Beispiele 1- 7. Die Materialspur 4 kann eine Breite von mehreren Zentimetern aufweisen. Der Elektronenstrahl 2 wird über eine Fläche, die die Breite der ankommenden Materialspur 4 vollständig überdeckt, z.B. eine rechteckige Fläche wie in Fig. 6a dargestellt, gerastert. Dabei wird die Leistung P des Elektronenstrahls 2 so moduliert, dass das ankommende Material mit fortschreitender Position zunächst vorerhitzt, angeschmolzen und dann vollständig verdampft wird. Ein geeignetes Leistungsprofil ist beispielsweise in Fig. 6b dargestellt. Die Form des Profils (z.B. linear, exponentiell, sinusförmig, etc.) kann dabei geeignet gewählt werden. Wichtig ist in diesem Zusammenhang hauptsächlich, dass die Spitzenleistung hoch genug gesetzt wird, so dass das gesamte Material im wesentlichen rückstandsfrei verdampft. In diesem Fall kann sich z.B. ein Dickenprofil der Materialspur wie in Fig. 6c gezeigt einstellen.

**Beispiel 9:**

Gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel wird ein vorteilhaftes 2-Stufenprofil mit im Wesentlichen zwei Leistungsstufen für den Elektronenstrahl 2 verwendet, das in Fig. 7a dargestellt ist. Dabei wird die Leistungsstufe  $P_1$  vorzugsweise so gewählt, dass das Material zwar ausgeheizt wird, aber die Temperatur noch nicht ausreicht, um Bestandteile des Hochtemperatursupraleiters, insbesondere Cu, zu verdampfen. Die Leistungsstufe  $P_2$  wird bevorzugt so gewählt, dass der Hochtemperatursupraleiter quantitativ verdampft wird. Die Übergangsbreite  $\Delta x$  zwischen beiden Zonen ist vorzugsweise möglichst scharf, damit das Material sofort quantitativ verdampft. Dann stellt sich eine lineare Abfallflanke des Dickenprofils  $D(x)$  gemäß Fig. 7b ein.

Ist die Übergangsbreite  $\Delta x$  zwischen den beiden Leistungszonen nicht hinreichend scharf, besteht die Gefahr, dass die Oberkante der Abfallflanke (d. h. die Grenze zwischen den beiden Leistungszonen) verrundet wird und insbesondere der Cu-Anteil des Granulats mit falscher Richtcharakteristik verdampft. Um einen scharfen Übergang zu erreichen, muss der Elektronenstrahl bevorzugt so fokussiert werden, dass er während der Rasterung die kleinstmögliche Breite erreicht, wenn er sich gerade an der Oberkante der Flanke befindet. Dies ist in Fig. 7c schematisch dargestellt.

Der Abfallwinkel  $\alpha$  der Flanke in Fig. 7b bestimmt sich durch die Fördergeschwindigkeit des Aufdampfgutes  $v_F$  und die Verdampfungsgeschwindigkeit der Materials pur  $dD/dt$  gemäß  $\tan \alpha = (dD/dt)/v_F$ . Damit lässt sich der Winkel  $\alpha$  für jede Verdampfungsgeschwindigkeit durch die Fördergeschwindigkeit einstellen.

Da das Aufdampfgut bevorzugt von der Flanke abdampft, ist die Richtcharakteristik des abdampfenden Materials um den Winkel  $\alpha$  gegen die Normalenrichtung der Fördereinrichtung gekippt (siehe Figur Fig. 7b). Die Kippung ist in den meisten Fällen für die Beschichtung ungünstig. Daher sollte  $\alpha$  vorteilhaft nicht größer als  $20^\circ$  sein. Wird andererseits der Winkel  $\alpha$  zu flach, so wächst bei vorgegebener

Anfangsdicke  $D_0$  der Materialspur die Länge der Verdampfungszone  $L$  gemäß  $L = D_0 / \tan \alpha$ . Vorteilhaft sollte  $L$  nicht mehr als 10 mm betragen, damit das Material genügend punktförmig verdampft und keine merklichen Stöchiometriegradienten auf dem Substrat entstehen. Bei einer typischen Dicke  $D_0 = 1$  mm sollte  $\alpha$  also  
5 vorzugsweise nicht kleiner als  $6^\circ$  sein.

Die Kippung der Richtkeule des verdampfenden Materials um den Winkel  $\alpha$  kann dadurch kompensiert werden, dass die Fördereinrichtung 3 mitsamt der Förder-  
spur 4 insgesamt um im wesentlichen denselben Winkel entgegengesetzt gekippt  
10 wird. Dies ist in Fig. 8a. schematisch dargestellt. Bei zu großem Kippwinkel kann dabei allerdings die Förderung des Aufdampfgutes behindert werden, wenn die Spur 4 auf der Fördereinrichtung 3 ins Rutschen kommt. Dieses Problem wird bei einer weiteren Möglichkeit, den Winkel  $\alpha$  zu kompensieren, vermieden, indem das Substrat 7 entsprechend schräg gestellt wird. Dies ist in Fig. 8b schematisch  
15 dargestellt.

#### **Beispiel 10:**

Um trotz der Verkippung um den Winkel  $\alpha$  zu einer symmetrischen Richtungs-  
verteilung des verdampfenden Materials zu kommen, können gemäß einem weite-  
20 ren Ausführungsbeispiel auch zwei oder mehr Aufdampfvorrichtungen verwendet werden. Z. B. lassen sich zwei Aufdampfvorrichtungen vorteilhaft so nebeneinander anordnen, dass sich die Verdampfungszone und die beiden Abfallflanken direkt gegenüber stehen. Dies ist in Fig. 9 dargestellt. Die Verdampfungsraten beider Vorrichtungen sollten dabei bevorzugt übereinstimmen.

## Bezugszeichenliste:

	1	Elektronenkanone
	2	Elektronenstrahl
5	3	Teller (drehbar)
	4	Materialspur (Linie)
	5	Nachfülleinrichtung, (Trichter, Vorratsgefäß)
	6	Vakuumkammer
	7	Substrat
10	8	Substratheizung
	9	Reaktionsgasversorgung
	10	Gaseinlass
	11	Heizelement
	12	Saugrohr
15	13	Granulat

Patentansprüche

1. Vorrichtung zum Aufdampfen eines Hochtemperatursupraleiters (13) auf ein Substrat (7) im Vakuum (6), aufweisend:
  - a. eine Nachfülleinrichtung (5) zur Aufnahme eines Vorrats an Hochtemperatursupraleitermaterial (13);
  - b. eine Verdampfungseinrichtung (1), die das Hochtemperatursupraleitermaterial (13) in einer Verdampfungszone mit einem Strahl (2) eines energieübertragenden Mediums verdampft;
  - c. eine Fördereinrichtung (3), die kontinuierlich das Hochtemperatursupraleitermaterial (13) von der Nachfülleinrichtung (5) zu der Verdampfungszone in einer Weise fördert, dass
  - d. das zur Verdampfungszone zugeführte Hochtemperatursupraleitermaterial (13) im wesentlichen rückstandsfrei verdampft wird.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, ferner aufweisend Mittel um den Strahl (2) der Verdampfungseinrichtung (1) in zumindest einer Richtung über die Verdampfungszone zu scannen.
3. Vorrichtung nach Anspruch 2, wobei die Mittel den Strahl (2) mit einer Wiederholfrequenz  $> 50$  Hz, bevorzugt ca. 90 Hz scannen.
4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 - 3, ferner aufweisend Mittel, um das von der Fördereinrichtung (3) zur Verdampfungszone geförderte Hochtemperatursupraleitermaterial (13) zunächst vorzuerhitzen und dann zu verdampfen.



5. Vorrichtung nach Anspruch 4, wobei die Verdampfungseinrichtung zumindest zwei Leistungsstufen ( $P_1$ ,  $P_2$ ) für den Strahl (2) aufweist, vorzugsweise mit einem scharfen Übergang ( $\Delta x$ ) von der ersten zur zweiten Leistungsstufe, um eine lineare Abfallflanke des Dickenprofils  $D(x)$  des geförderten Hochtemperatursupraleitermaterials (13) zu erzielen.
6. Vorrichtung nach Anspruch 5, wobei die Fördergeschwindigkeit der Fördereinrichtung (3) so einstellbar ist, dass der Winkel der Abfallflanke  $\alpha < 20^\circ$  ist und / oder die Länge der Verdampfungszone  $< 10$  mm ist.
7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 oder 6, wobei der Strahl (2) des energieübertragenden Mediums so fokussierbar ist, dass er während der Rasterung die kleinstmögliche Breite erreicht, wenn er sich im wesentlichen an der Oberkante der Abfallflanke befindet.
8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 - 7, wobei die Fördereinrichtung (3) und / oder das Substrat (7) verkipptbar sind, um eine verkippte Richtcharakteristik des von der Fördereinrichtung (3) abdampfenden Materials zu kompensieren.
9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 - 8, wobei die Verdampfungseinrichtung (1) einen vorzugsweise modulierbaren Elektronenstrahlverdampfer (1) umfasst.
10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 - 9, wobei das Hochtemperatursupraleitermaterial (13) linienförmig mit einer Breite von vorzugsweise zwischen 3 und 30 mm in die Verdampfungszone gefördert wird.
11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 - 10, wobei das Hochtemperatursupraleitermaterial (13) als ein Granulat (13) mit einer Korngröße von 0,05 - 0,5 mm, vorzugsweise 0,1 - 0,2 mm zu der Verdampfungszone gefördert wird.

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 - 11, wobei die Fördereinrichtung (3) kühlbar ist und einen drehbaren Tisch und / oder eine rotierende Walze und / oder einen Vibrationsförderer und / oder ein Förderband und / oder eine Förderschnecke oder -rutsche umfasst.
13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 - 12, wobei die Nachfülleinrichtung als ein Trichter (5) ausgebildet ist und / oder geheizt ist.
14. Vorrichtung nach Anspruch einem der Ansprüche 1 - 13, wobei die Nachfülleinrichtung (5) eine separate Pumpeinrichtung (12) aufweist.
15. Vorrichtung nach Anspruch 14, wobei die Nachfülleinrichtung (5) als ein im unteren Bereich heizbarer Trichter (5) ausgebildet ist und die separate Pumpeinrichtung (12) als ein Saugrüssel (12) ausgebildet ist, der in den unteren Bereich des Trichters (5) hineinragt.
16. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Hochtemperatursupraleitermaterial (13) ein Gemisch unterschiedlicher Verbindungen aufweist, so dass beim Verdampfen im zeitlichen Mittel die gewünschte Zusammensetzung des Hochtemperatursupraleitermaterials (13) abgeschieden wird.
17. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ferner aufweisend Mittel (9, 10), die ermöglichen in der Nähe des Substrats (7) ein Gas, vorzugsweise Sauerstoff, abzugeben.
18. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ferner aufweisend Mittel (8), um das Substrat (7) zu heizen und / oder relativ zur Verdampfungszone zu bewegen.

19. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ferner aufweisend Mittel zum Messen der Verdampfungsrate durch Atomabsorptionsspektroskopie, vorzugsweise einer Cu-Linie des verdampfenden Hochtemperatursupraleitermaterials.
- 5
20. Vorrichtung nach Anspruch 19, ferner aufweisend Mittel, um den Dampf des Hochtemperatursupraleitermaterials am Ort des zur Messung dienenden Lichtstrahls teilweise abzuschatten, um eine Sättigung der Absorptionslinie zu vermeiden.
- 10
21. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ferner aufweisend zumindest eine weitere Nachfülleinrichtung mit Ausgangsmaterial für eine Hilfsschicht der Hochtemperatursupraleiterschicht.
- 15
22. Vorrichtung nach Anspruch 21, ferner aufweisend Mittel, um die zumindest eine weitere Nachfülleinrichtung und die Nachfülleinrichtung (5) zur Aufnahme eines Vorrats an Hochtemperatursupraleitermaterial (13) nacheinander mit der Fördereinrichtung (3) zu verbinden.
- 20
23. Verfahren zum Aufdampfen einer Beschichtung aus einem Hochtemperatursupraleiter auf ein Substrat (7) im Vakuum (6), aufweisend:
- a. kontinuierliches Zuführen eines Granulats (13) eines Hochtemperatursupraleitermaterials in eine Verdampfungszone; und
- 25
- b. Betreiben eines Strahls (2) eines energieübertragenden Mediums, so dass das zugeführte Granulat (13) in der Verdampfungszone im wesentlichen rückstandsfrei verdampft wird.
- 30
24. Verfahren nach Anspruch 23, wobei das Granulat (13) der Verdampfungszone in Form einer Linie (4) zugeführt wird.

25. Verfahren nach Anspruch 24 wobei der Strahl (2) des energieübertragenden Mediums über ein Ende der Linie (4) geführt wird, so dass die Linie (4) im wesentlichen in ihrer ganzen Breite und über einen kleinen Bereich in Zuführrichtung gerastert wird.
26. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 - 25, wobei der Hochtemperatursupraleiter  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $\text{R}$  = Yttrium oder ein Element der Ordnungszahl 57 bis 71 oder eine Mischung dieser Elemente) ist.
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 - 26 unter Verwendung einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 - 22.
28. Beschichtung aus einem Hochtemperatursupraleitermaterial, hergestellt mit einem Verfahren nach einem der Ansprüche 23 - 27.

10/533776

1/7

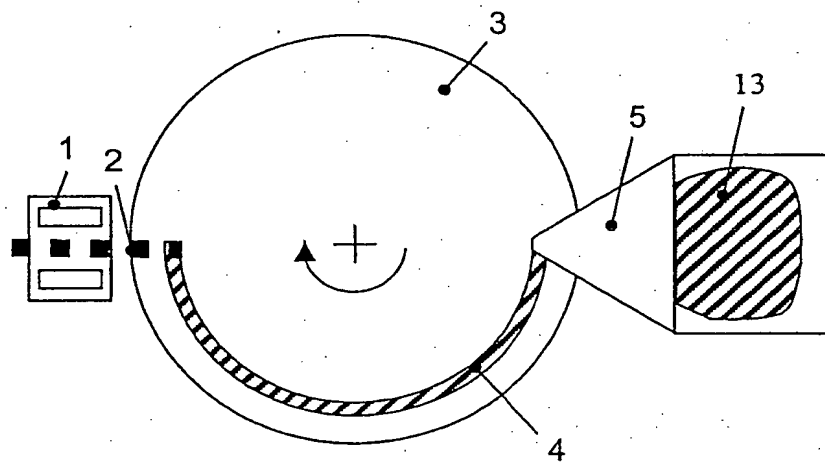


Fig. 1

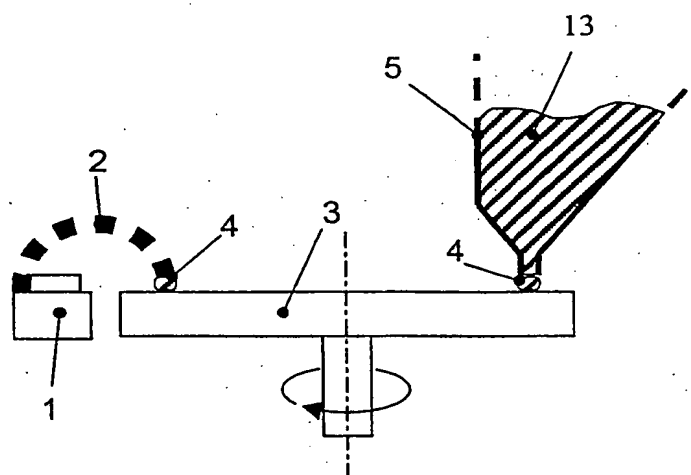


Fig. 2

10/533776

2/7

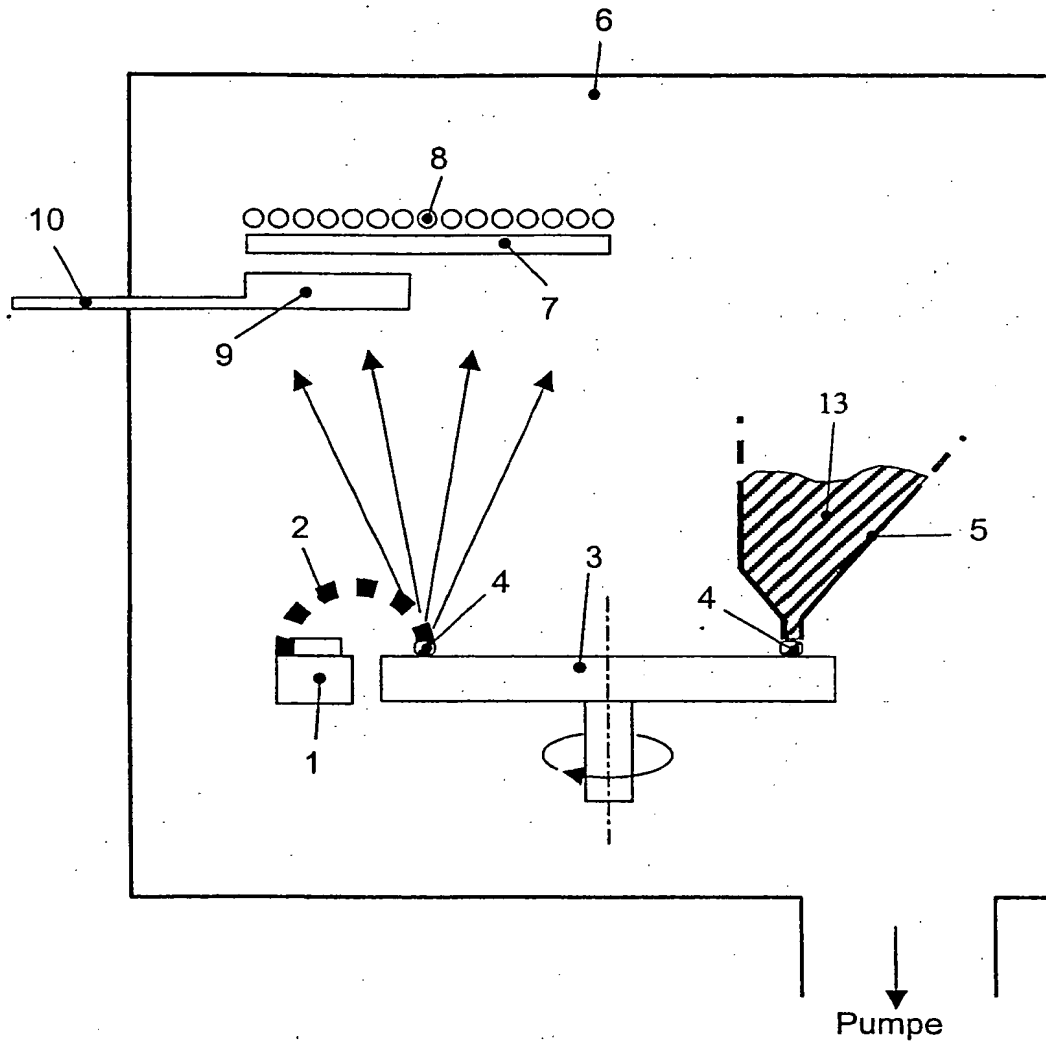


Fig. 3

10/533776

3/7

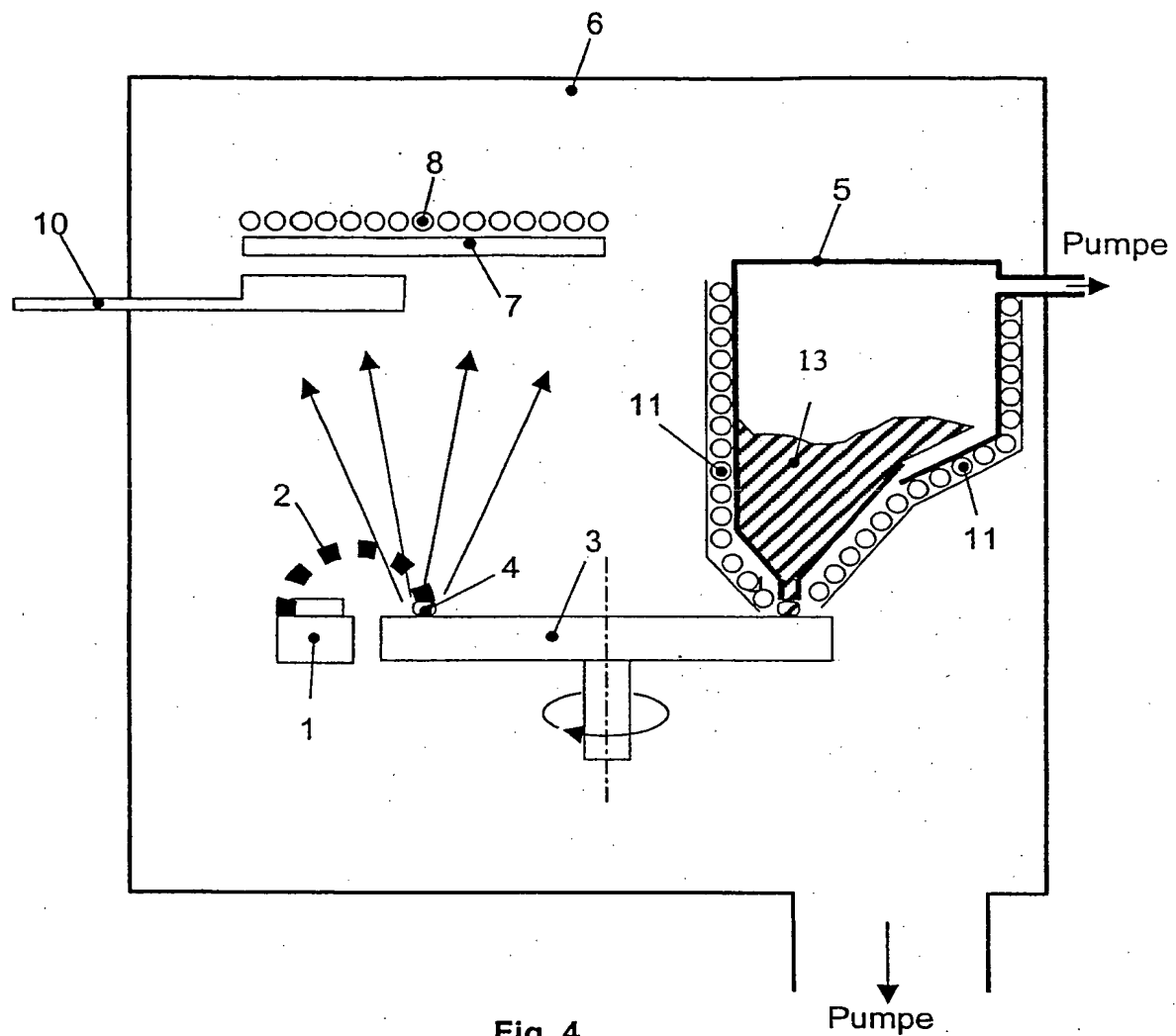


Fig. 4

10/533776

4/7

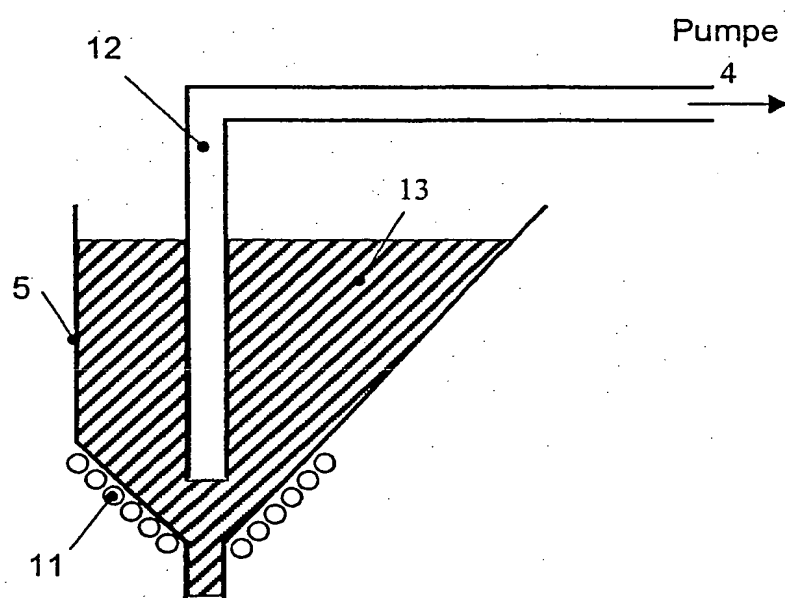


Fig. 5



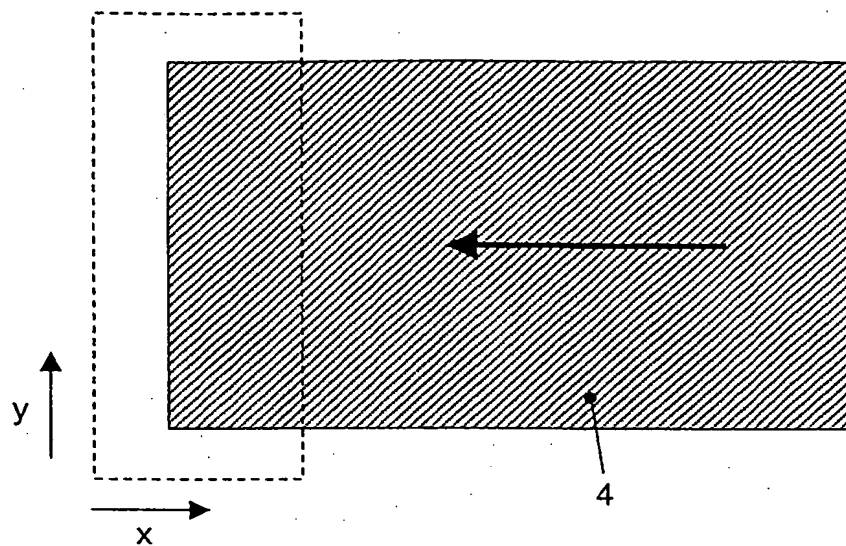


Fig. 6a

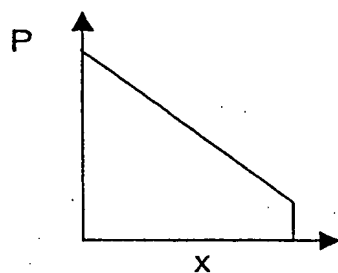


Fig. 6b

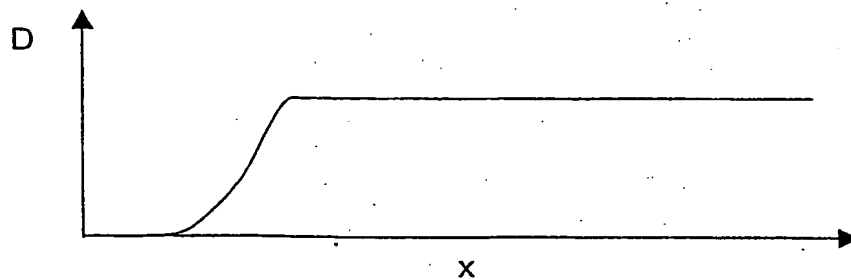


Fig. 6c

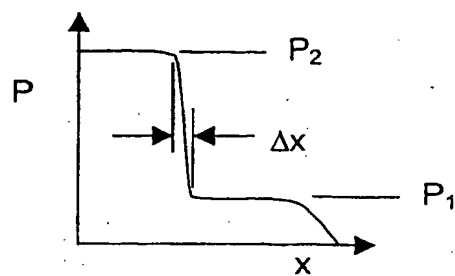


Fig. 7a

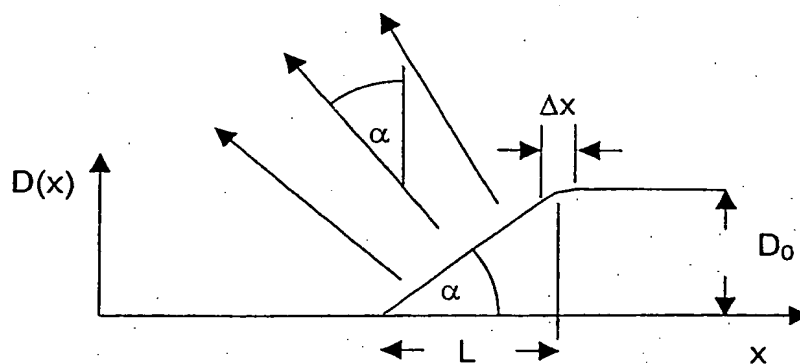


Fig. 7b

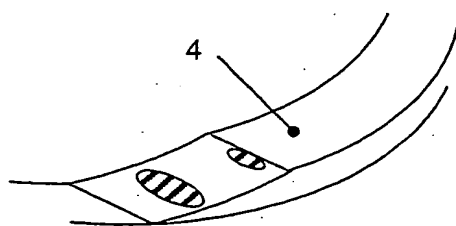


Fig. 7c

7/7

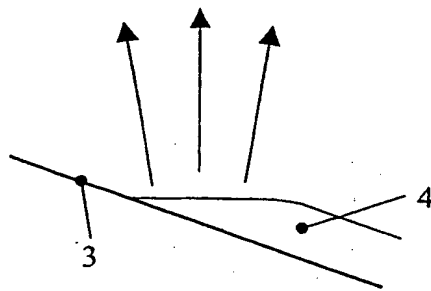


Fig. 8a

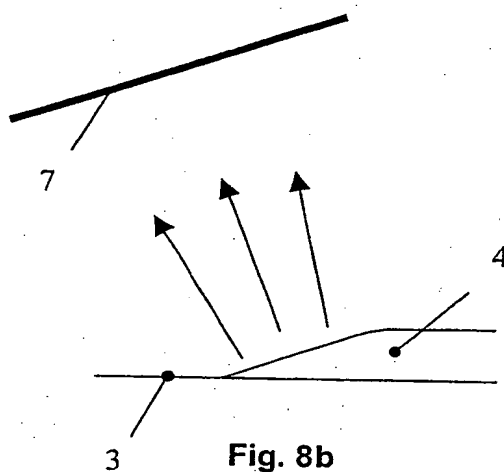


Fig. 8b

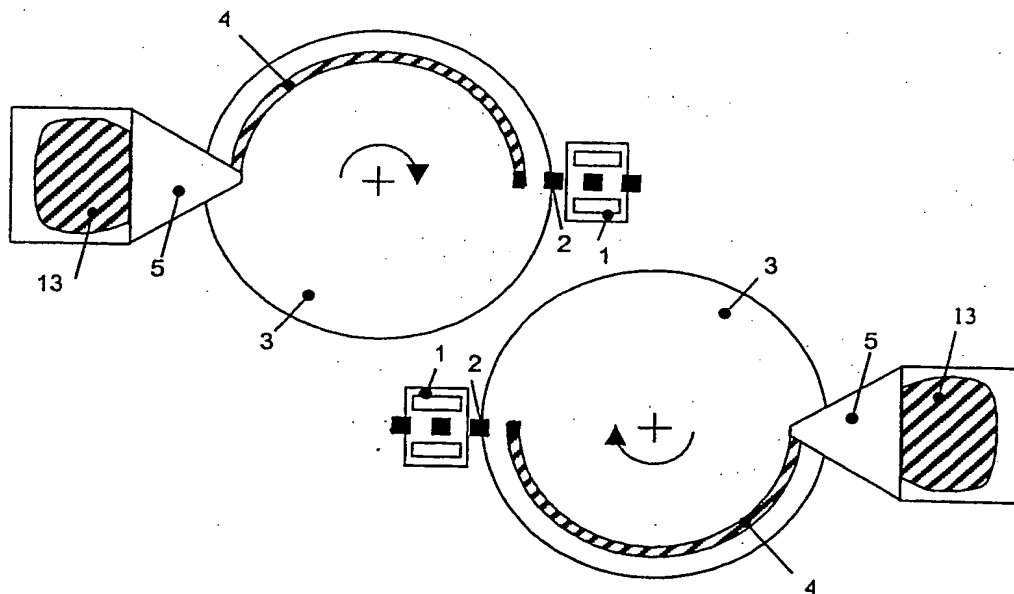


Fig. 9